

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-133403

(43)Date of publication of application : 22.05.1998

(51)Int.Cl.

G03G 5/06  
C09B 5/62  
// C07D471/04

(21)Application number : 09-207587

(71)Applicant : XEROX CORP

(22)Date of filing : 01.08.1997

(72)Inventor : DUFF JAMES M  
ALLEN GEOFFREY C  
HOR AH-MEE  
HAMER GORDON K

(30)Priority

Priority number : 96 700326

Priority date : 08.08.1996

Priority country : US

## (54) SYMMETRIC PERYLENE DIMER

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a symmetric perylenebisimide dimer suitable for use as the dispersed colorant of a polymer composite material or a photograph forming pigment in a layered photoconductive image pickup member without requiring refining by using specified perylene for a photoconductive image pickup member contg. a symmetric dimer perylene.

**SOLUTION:** This layered photoconductive image pickup member is composed of a substrate and a photograph forming layer contg. a symmetric perylenebisimide dimer represented by the formula, wherein R is H, an alkyl, cycloalkyl, oxyalkyl, substd. alkyl, aryl, substd. aryl, aralkyl or substd. aralkyl, X is alkylene, substd. alkylene, cycloalkylene, arylene, substd. arylene, aralkylene or substd. aralkylene as a symmetric crosslinking part, and in the case of n=0, N-N exists. The resultant image pickup member has improved sensitivity to light in the spectral wavelength range of about 400-700nm.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3768650
[Date of registration]	10.02.2006
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-133403

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 5/06

3 8 0

G 0 3 G 5/06

3 8 0

C 0 9 B 5/62

C 0 9 B 5/62

// C 0 7 D 471/04

1 1 1

C 0 7 D 471/04

1 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-207587

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月1日

(31) 優先権主張番号 0 8 / 7 0 0 , 3 2 6

(32) 優先日 1996年 8月 8日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000798

ゼロックス コーポレイション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644

ロチェスター ゼロックス スクエア

(番地なし)

(72) 発明者 ジェームズ エム ダフ

カナダ オンタリオ州 ミシソーガ モン

テレビデオ ロード 6185

(72) 発明者 シー ジェフリー アレン

カナダ オンタリオ州 ウォーターダウン

ヒースフィールド クレセント 8

(74) 代理人 弁理士 吉田 研二 (外 2 名)

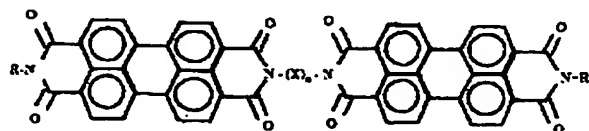
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 対称ペリレンダイマー

(57) 【要約】 (修正有)

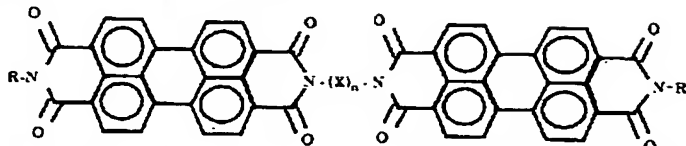
【課題】 対称ペリレンダイマーおよびそれを含む撮像部材の提供。

【解決手段】 電荷生成剤として対称ダイマーペリレンを含む光導電性撮像部材であって、前記ペリレンは下記の式を有し、下式において、Rは、水素、アルキル、シクロアルキル、オキサアルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アラキル、または置換アラキルであり、また、Xは、対称橋かけ部分であり、アルキレン、置換アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、置換アリーレン、アラキルレン、置換アラキルレン、またはnがゼロのときはN-Nであることを特徴とする撮像部材。

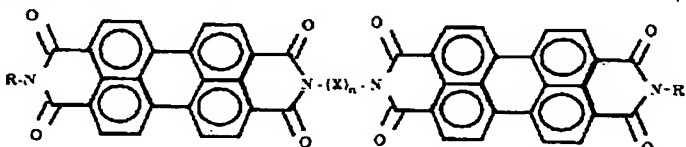


## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電荷生成剤として、対称ダイマーペリレンを含む光導電性撮像部材であって、前記ペリレンは下

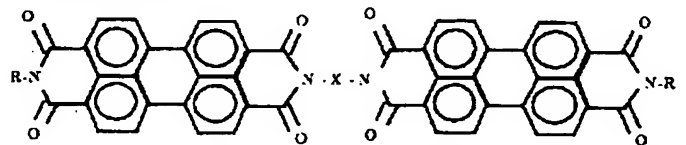


式において、Rは、水素、アルキル、シクロアルキル、オキサアルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アラルキル、または置換アラルキルであり、また、Xは対称橋かけ部分であり、アルキレン、置換アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、置換アリーレン、アラルキレン、置換アラルキレン、またはnがゼロ



上式において、Rは、水素、アルキル、シクロアルキル、オキサアルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アラルキル、または置換アラルキルであり、また、Xは対称橋かけ部分であり、アルキレン、置換アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、置換アリーレン、アラルキレン、置換アラルキレン、またはnがゼロのときはN-N結合であることを特徴とする対称ペリレン。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の撮像部材であって、Rはn-プロピルおよびXは1, 3-プロピレン、またはRはn-プロピルおよびXは1, 3-キシリレン、またはRはn-プロピルおよびXは4, 4'-ビフェニレン、またはRはn-ペンチルおよびXは1, 4-フェニレン、またはRは2-フェネチルおよびXは1, 3-プ

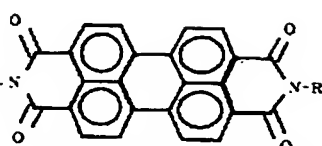


ロピレン、またはRはプロピルおよびnが数字ゼロのときはXはN-N、またはRはn-ペンチルおよびXは9, 9-ビス-(4-フェニル)フルオレン、または、Rはn-ブチルおよびXは1, 4-ビス(4-フェノキシ)ベンゼンのいずれかの組み合わせであることを特徴とする撮像部材。

上式において、Rは、水素、アルキル、シクロアルキル、オキサアルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アラルキルつまりアリールアルキル、置換アラルキルつまりアリールアルキルなどであり、また、Xは、対称橋かけ部分であり、たとえば、アルキレン、置換アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、置換アリーレン、アラルキレン、置換アラルキレン、Xが全く存在しない場合は単一N-N結合、などである。アルキレンは、1からおよそ25まで、好適には1からおよそ10までの炭素原子を有する化合物を含み、たとえば、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレンなどである。アルキレンは、メチルのようなアルキル、アルコキシなどの公知の有効な基によって置換することができる。アリーレンは、6からおよそ24までの

記の式を有し、

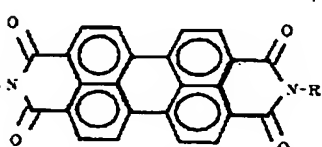
## 【化 1】



であるときはN-Nであることを特徴とする光導電性撮像部材。

【請求項 2】 下記の式を有する対称ペリレンであって、

## 【化 2】



ロピレン、またはRはプロピルおよびnが数字ゼロのときはXはN-N、またはRはn-ペンチルおよびXは9, 9-ビス-(4-フェニル)フルオレン、または、Rはn-ブチルおよびXは1, 4-ビス(4-フェノキシ)ベンゼンのいずれかの組み合わせであることを特徴とする撮像部材。

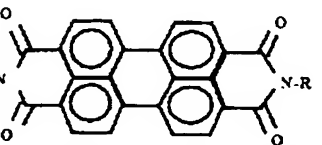
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、広くはペリレンダイマー顔料に関し、特に次式を有するペリレンビスイミドダイマーに関する。

## 【0002】

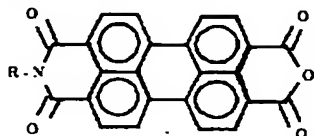
## 【化 3】



炭素原子を有する化合物を含み、たとえば、1, 3-および1, 4-フェニレン、1, 4-, 1, 5-, 1, 6-, および2, 7-ナフチレンなどであり、これらのアリーレンは、たとえば、メチル、エチル、などのようなアルキルによって置換することができる。前述のアリールなどの置換基は公知であり、本出願においては実施形態においてさらに明確に説明するが、必ずしもこのような置換基に限定されるものではない。本発明の実施形態は、対称ペリレンビスイミドダイマー顔料を高収率、高品質で調製する方法を含み、この方法は、過剰、好適には約2部の下記の式4で示されるペリレンモノイミドアンハイドライドと対称ジアミンとをN-メチルピロリジンのような高沸点溶媒中において反応させ、冷却後、得られる生成物を洗浄し、残存原料および他の副生物を除去する。

## 【0003】

## 【化4】ペリレンモノイミドアンハイドライド



上式において、Rは、式3に関して説明したような基または置換基である。

【0004】ペリレンダイマー顔料は、電子写真印刷方法に使用される光導電性撮像部材の光活性成分として選択することができる。さらに、実施形態においては、これらの顔料は、プラスチック体、静電写真トナーなどの高分子複合材料の着色剤として選択することができる。本発明の重要な実施形態は、支持基板、本明細書において式3として示されるペリレンダイマー顔料よりなる写真生成層、および電荷移送層より構成される光導電性撮像部材を含む。さらに、ペリレンダイマー顔料は、高度に彩色され、たとえば、R-およびX-置換基によって、オレンジ、赤、マゼンタ、えび茶、褐色、黒、緑黒色など多様な色相を調製することができる。

【0005】本発明を使用する実施形態によれば、たとえば、二つのペリレンモノマーを橋かけ基（式3のX）によって結合させて得られる光導電性撮像部材によって、たとえば、モノマーペリレン顔料を使用する光導電性撮像部材に比して、多数の利点が可能となる。さらに、本発明によるペリレンダイマーの色は、対応するモノマーのペリレンから得られる色と相当に異なる。たとえば、R=n-ペンチルおよびX=1, 3-プロピレンである場合の式3のダイマーは、二つのペンチル基および二つのプロピル基を有する関連するモノマーペリレン顔料より高い感光性および広い白色光分光感度を有する。その上、ダイマーは緑黒色を呈するが、一方、対応するペリレンモノマーはそれぞれ赤褐色および赤黒色である。

【0006】さらに、本発明による式3のペリレンは、太陽電池、化学センサ、またはエレクトロルミネッセンス装置のような半導体装置の成分として確実に選択でき、また、前述のペリレン顔料はプラスチック用およびコーティング用の分散着色剤として確実に選択できる。

【0007】実施形態においては、本発明は、対称ペリレンビスイミドダイマーよりなる写真生成顔料を目的としている。本発明の実施形態は、支持基板、式3の対称ペリレンダイマー、特に、R=n-ペンチルおよびX=1, 3-プロピレン、R=n-プロピルおよびX=エチレン、ならびにR=n-ブチルおよびX=1, 4-フェニレンなどである対称ペリレンダイマーよりなる写真生成層、および電荷移送層、特にホール移送層より構成される撮像部材を目的とするものである。さらに、特に、本発明による対称ペリレンダイマーは、二つの同じペリレンビスイミド分子よりなり、その二つのペリレン部分

は、N-N結合、あるいは対称アルキレン、対称シクロアルキレン、対称アリーレン、または対称アラキレン橋かけ基、たとえば、1, 3-プロピレン、トランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、メタ-キシレン、などによって結合される。本発明によるペリレンは、対称中心または対称面を有することによって特徴づけることができる。本発明による写真生成顔料を有する撮像部材は、約400ナノメートルから約700ナノメートルまでの波長、すなわち、光スペクトルの可視領域全体にわたり感光する。本発明の実施形態においては、本発明による撮像部材は、通常、白色光に対する広範囲の分光感度を有し、本明細書において説明するように長いサイクリング時間を通じて安定な電気特性を有する。本発明による多数の対称ペリレンビスイミドダイマーは、写真生成顔料として選択される場合に、層化素子における表面電圧約800ボルトという優れた飽和帯電電位、約50ボルト/秒未満、たとえば35から45ボルト/秒の暗減衰、通常のコーティング組成物たとえばある種のポリマーの層化光感応性撮像部材の製造に選択される塩化メチレンのような有機溶媒溶液における優れた分散性および低い溶解性を示す。

## 【0008】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】公知の撮像部材は、それらの意図する目的に対しては適切であるが、改良された写真生成顔料を含む撮像部材は、依然として必要とされている。さらに、静電写真電気性能の改良された光導電性成分を含む撮像部材が必要とされている。必要とされる静電写真電気性能は、高い飽和帯電電位、低い暗減衰、電荷生成効率の向上および移送層への電荷注入の増加、多様な複写用途を可能とする特製のPIDC曲線形、残留電荷の減少、消去エネルギーの減少の少なくとも一方、長時間サイクリング性能の改良、および温度および相対湿度の環境変化による性能変化の低減などである。また、ポリマーおよび溶媒中の分散性の向上したある種の対称ダイマーのペリレン写真生成顔料よりなる光導電性成分を有する撮像部材が必要とされている。コーティング用分散、特にディップコーティング用分散の調製ができる写真生成顔料も必要とされており、それは安定なコロイドであり、沈殿が回避または最小化され、たとえば、20日から30日までの期間攪拌せずにほとんど沈殿を生じない分散である。さらに、ポリマーおよび溶媒中において優れた分散性を有し、光導電性撮像部材の製造において低費用のコーティング方法を実施できる光導電性物質が必要とされている。その上、光スペクトルの赤領域の感光性の向上した撮像部材を可能とする光導電性物質であって、その光導電性物質を使用して得られる撮像部材が赤ダイオードおよびガスレーザによる撮像用を選択されることを可能とする光導電性物質が必要とされている。さらに、スペクトルの緑および青領域における分光感度を有し、新しく出現する

青および緑電子撮像光源による撮像を可能とする写真生成顔料が必要とされている。また、光レンズ法を使用するカラーコピーのための400ナノメートルから700ナノメートルまでの広範囲の分光感度を有する改良された全整色顔料が必要とされている。市場で入手できる反応物から容易に調製できる写真生成顔料も必要とされており、また、溶剤抽出または真空昇華のような費用と時間のかかる合成後の精製方法によらずに、優れた静電写真電気性能を有する非常に純度の高い顔料を提供する調製方法および精製方法も必要とされている。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記を目的とする。第一は、ダイマーの精製を必要とせずに、高分子複合剤の分散着色剤としての使用および層化光導電性撮像素子の写真生成顔料としての使用に適する対称ペリレンビスイミドダイマーを提供することである。すなわち、対称橋かけ基によって互いに結合される二つの同じペリレン部分よりなる対称ペリレンビスイミドダイマー、容易に入手できる原料からダイマー顔料を調製する方法、および光導電性撮像素子または部材の写真生成顔料としての選択に適する光電安定性を有する材料を可能とするダイマーの精製方法を提供することである。

【0010】第二は、本明細書に示す式を有する対称ペリレンダイマー写真生成顔料を有する撮像部材を提供することである。対称ペリレンダイマー写真生成顔料によって、約400ナノメートルから約700ナノメートルまでの光スペクトルの波長領域における感光性の改良された撮像部材が可能となる。または、この場合は、前記顔料は二つのペリレン核がイミド窒素によって結合されたペリレンである。

【0011】第三は、マゼンタ、赤、褐色、黒、緑、などの多様な色を有することができる顔料を提供することである。色は、主として存在する末端基および橋かけ基によって変わる。

【0012】本発明のこれら目的およびその他の目的は、支持基板と、式3によって包括される対称ペリレンビスイミドダイマー、特に、Rが、水素、*n*-ペンチル、*n*-プロピル、フェニル、シクロヘキシル、3-メトキシプロピル、6-ヒドロキシヘキシル、などであり、Xが、単一N-N結合、または対称アルキレン、シクロアルキレン、アリーレンまたはアラキレン橋かけ基、たとえば、1, 3-プロピレン、1, 5-ペンタメチレン、1, 4-フェニレン、メタキシレンなどである対称ペリレンビスイミドダイマーよりなる写真生成層とによって構成される層化撮像部材を提供する実施形態において実現される。

【0013】アルキレンX-基は、脂肪族、特に2からおよそ25までの炭素原子を有するアルキレン、たとえば、エチレン、1, 3-プロピレン、2-メチルー1, 3-プロピレン、2, 2-ジメチルー1, 3-プロピレン、

2-ヒドロキシ-1, 3-プロピレン、1, 4-および2, 3-テトラメチレン、1, 5-および2, 4-ペンタメチレン、1, 6-, 2, 5-および3, 4-ヘキサメチレン、ヘプター、オクター、ノナー、デカー、ウンデカー、ドデカー、ペンタデカー、およびエイコサ-メチレン、ならびにそれらの分岐異性体および対称異性体、などを含む。シクロアルキレン基は、シス-およびトランス-1, 3-シクロブチレン、シス-およびトランス-1, 3-シクロペンチレン、ならびにシス-およびトランス-1, 3-および1, 4-シクロヘキサンを含む。アリーレン基は、6からおよそ24までの炭素原子を有する芳香族のような対称芳香族、たとえば、1, 3-および1, 4-フェニレン、1, 4-, 1, 5-, 2, 6-, および2, 7-ナフチレン、1, 4-アントラセニレン、4, 4'-および3, 3'-ビフェニレン、4, 4'-ジフェニルスルホンなどを含む。アラキル基は、1, 2-, 1, 3-および1, 4-キシリレンのようなおよそ8からおよそ30までの炭素原子を有する部分を含み、この場合は、ペリレン部分はメチル置換基などに対する結合によって橋かけされる。それぞれに対する好適な基は、R=メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ペンチル、2-および3-メチルブチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチルおよび*n*-オクチル、イソブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ネオペンチル、3-メトキシプロピル、6-ヒドロキシヘキシル、フェニル、ペンチル、3-クロロベンジルおよびフェネチルであり、X=エチレン、1, 3-プロピレン、2-メチルー1, 3-プロピレン、2, 2-ジメチルー1, 3-プロピレン、1, 4-テトラメチレン、1, 5-ペンタメチレン、1, 6-ヘキサメチレン、1, 7-ヘプタメチレンおよび1, 8-オクタメチレン、1, 4-フェニレン、4, 4'-ビフェニレン、1, 3-キシリレン、および1, 5-ナフチレンである。

【0014】オキサアルキルは、3-メトキシプロピルなどを含む。置換アルキルは、ニトロエチルのようなニトロアルキルまたはシアノアルキルを含む。置換アリールは、クロロフェニルなどを含む。アリールアルキルは、ベンジルなどを含む。置換アラキルは、クロロベンジルなどを含む。また、X置換アルキレンは、2-メトキシ1, 3-プロピリデンなどを含む。シクロアルキレンは、1, 4-シクロヘキシリデンなどを含む。アリーレンは、1, 4-フェニレンなどを含む。置換アリーレンは、3, 3-ジメチル4, 4-ビフェニレンなどを含む。置換アラキレンは、5-メトキシ1, 3-キシリリデンなどを含む。好適なRは、*n*-ペンチルのようなアルキルであり、好適なXは、1, 3-プロピレンのようなアルキレンである。

【0015】本発明による特定の対称ペリレンダイマー顔料の例は、Rが、水素、メチル、エチル、*n*-プロピ

ル、イソプロピル、シクロプロピル、シクロプロピルメチル、*n*-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、シクロブチル、*n*-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2-(3-メチル)ブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、ネオペンチル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、シクロヘプチル、*n*-オクチル、シクロオクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、フェニル、ベンジル、フェネチルおよび置換フェニル、芳香族環がフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、メチル、ヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、*t*-ブチル、*t*-ブトキシ、メトキシ、トリフルオロメトキシ、ニトロ、シアノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノなどの1から5までの置換基を含むベンジルおよびフェネチル基、などであり、Xが、窒素-窒素結合を表す対称ペリレンダイマー顔料を含む。

【0016】本発明による写真生成対称ペリレンビスイミドダイマーの特定の例は、式3によって包括され、 $R = n$ -プロピルおよび $X = 1$ 、3-プロピレン、 $R = n$ -プロピルおよび $X = 4$ 、4'-ビフェニル、 $R =$ フェネチルおよび $X = 1$ 、3-プロピレン、 $R =$ ペンチルおよび $X = 1$ 、3-プロピレン、 $R = n$ -ブチルおよび $X = 1$ 、3-プロピレン、 $R =$ イソブチルおよび $X = 1$ 、3-プロピレン、 $R = 2$ -メトキシブチルおよび $X = 1$ 、3-プロピレン、 $R = 3$ -メチルブチルおよび $X = 1$ 、3-プロピレン、 $R = n$ -プロピルおよび $X =$ ひとつのN-N結合（すなわち、X置換基が全く存在しない場合であるので、Xを $(X)_n$ で表すと、 $n$ は数字ゼロ(0)である。 $(X)_n$ の場合、 $n$ が数字ゼロであることは、すなわち、X基が全く存在せず、N-N結合だけが存在することであり、また、アルキレンのようなX基がある場合は、 $n$ は好適には数字1である。）、ならびに $R = n$ -ブチルおよび $X = 4$ 、4'-(4'', 4'''-ジフェノキシ)フェニレンである写真生成対称ペリレンビスイミドダイマーを含む。

【0017】

【発明の実施の形態】実施形態においては、本発明による撮像部材は、説明する順序で示すと、導電基板、樹脂状バインダ組成物に分散される対称ペリレンビスイミドダイマー顔料を含む写真生成層、および電荷移送層よりなり、電荷移送層は不活性樹脂状バインダ中に分散される電荷移送分子を含む。

【0018】実施形態においては、光導電性撮像部材は、導電基板、不活性樹脂状バインダに分散されるアリアルアミンのようなホール移送組成物を含むホール移送層、および頂部層として樹脂状バインダ組成物中に任意に分散される対称ペリレンビスイミドダイマー顔料よりなる写真生成層を備える。または、導電基板、ホール阻止金属酸化物層、任意の接着層、樹脂状バインダ組成物中に任意に分散される本発明による対称ペリレンビスイ

ミドダイマー顔料よりなる写真生成層、および樹脂状バインダ中に任意に分散されるアリアルアミンホール移送分子を含むアリアルアミンホール移送層を備える。

【0019】基板は、全体を電気伝導性材料によって調製することが可能であり、または電気伝導性表面を有する絶縁材料によって構成することができる。基板は、通常、約100ミルまで、好適には約1ミルから50ミルまでの有効厚さとすることができるが、厚さはこの範囲外とすることもできる。基板層の厚さは、経済的考慮および機械的考慮などの多数の因子によって変わる。このようにして、この層は、たとえば、100ミルを超える実在の厚さ、または厚さによる悪影響が全くない限りは最小の厚さとすることができる。特に好適な実施形態においては、この層の厚さは、約3ミルから約10ミルまでである。基板は、不透明または事実上透明とすることができ、また所望の機械的特性を有する多数の適切な材料を含むことができる。基板全体を電気伝導性表面と同じ材料で構成すること、または電気伝導性表面を基板の単なる被覆とすることが可能である。任意の適切な電気伝導性材料を使用することができる。通常の電気伝導性材料は、銅、真鍮、ニッケル、亜鉛、クロム、ステンレス鋼、導電性プラスチックおよびゴム、アルミニウム、半透明アルミニウム、銅、カドミウム、チタン、銀、金、適切な物質の含有または環境湿度の調整による紙に導電性を与えるために十分な水分含量の保証によって導電性とされる紙、インジウム、スズ、たとえば、酸化スズ、酸化インジウムスズなどの金属酸化物、などを含む。基板層の厚さは、導電性部材の所望の用途によって相当広範囲に変化する。通常は、導電層の厚さは、約50オングストロームから多数のセンチメートルまでの範囲であるが、厚さはこの範囲外とすることもできる。柔軟性静電写真撮像部材が所望される場合は、通常、厚さは約100オングストロームから約750オングストロームまでである。基板は、有機および無機材料を含む任意の他の従来の材料から製作することができる。通常の基板材料は、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン、紙、ガラス、プラスチック、マイラー(MYLAR)（登録商標）(E. I. DuPontより入手可能)またはメリネックス(MELINEX)447（登録商標）(ICI Americas, Inc.より入手可能)のようなポリエステル、などを含む。所望により、導電性基板は絶縁材料の上に塗布することができる。さらに、基板は、チタン被覆マイラー（登録商標）またはアルミニウム被覆マイラー（登録商標）のような金属被覆プラスチックを含むことが可能であり、この場合は、金属被覆表面は写真生成層または基板と写真生成層との間に位置する任意の他の層と接触する。被覆基板または非被覆基板は、柔軟性または剛性とすることが可能であり、また平板、円筒状ドラム、スクロール、エンドレスフレキシブルベルト、など多数の形状とすること

ができる。基板の外表面は、好適には酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化チタンなどのような金属酸化物を含む。

【0020】実施形態においては、接着を改良するために、基板とその後に塗布される層との間の中間接着層が望ましいことがある。このような接着層が利用される場合は、接着層は約0.1ミクロンから約5ミクロンまでの乾燥厚さが好適であるが、厚さはこの範囲外とすることもできる。通常の接着層は、ポリエステル、ポリビニルブチラル、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリメチルメタクリレートなど、およびそれらの混合物のようなフィルム形成ポリマーを含む。基板の表面は、金属酸化物層または接着剤層とすることができるので、エクスプレッション基板 (expression substrate) は、意図的に金属酸化物層の上に接着層を有するまたは有しない金属酸化物層も含む。

【0021】写真生成層の有効厚さは、たとえば、約0.05ミクロンから10ミクロン以上までであり、実施形態においては、約0.1ミクロンから約3ミクロンまでの厚さである。この層の厚さは、主として層の写真生成物質の濃度によって変化することがあり、濃度は、通常、約5%から100%まで変化することがある。100%値は、通常、写真生成層が顔料の真空蒸発によって調製されるときに発生する。写真生成物質がバインダ物質中に存在するときは、バインダは、たとえば、約25重量%から約95重量%までの写真生成物質を含み、好適には約60重量%から約80重量%までの写真生成物質を含む。通常、画像関係露光段階または印刷露光段階において写真生成層に向けられる入射放射線の約90%から約95%以上までを吸収するために十分な厚さの写真生成層を形成することが望ましい。写真生成層の最大厚さは、主に、機械的考慮のような因子、選択される特定の写真生成化合物のような因子、他の層の厚さ、および柔軟性写真生成撮像部材が望まれるかによって変わる。

【0022】通常の移送層は、たとえば、米国特許第4,265,990号、第4,609,605号、第4,297,424号および第4,921,773号に開示されている。有機電荷移送層も使用することができる。通常、電荷、特にホール、移送物質は以下を含む。

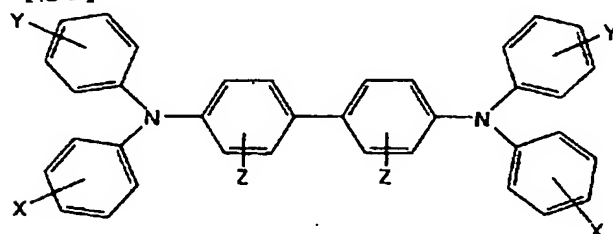
【0023】米国特許第4,306,008号、第4,304,829号、第4,233,384号、第4,115,116号、第4,299,897号、第4,081,274号、および第5,139,910号に開示されている種類のホール移送分子は、本発明による撮像部材に対して選択することができる。通常のジアミンホール移送分子は、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-

-ビス(4-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(2-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-エチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-エチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-n-ブチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-クロロフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-クロロフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(フェニルメチル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン、N, N', N'-テトラフェニル-[2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、N, N', N'-テトラ(4-メチルフェニル)-[2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-[2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(2-メチルフェニル)-[2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-ピレニル-1, 6-ジアミン、などを含む。

【0024】本発明の実施形態においては、好適なホール移送層は、提示されるような、特に下記の一般式によって提示されるようなアリールジアミン化合物よりなり、それはこの化合物が電荷の優れて有効な移送を実施できるためである。

【0025】

【化5】



上式において、X、Y、およびZは、水素、たとえば1からおよそ25までの炭素原子を有するアルキル基、およびハロゲン、好適には塩素よりなる群から選択され、また、X、Y、およびZのうち少なくともひとつは別個のアルキル基または塩素である。YおよびZが水素であ



る場合は、化合物はN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(アルキルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミンであり、ここでアルキルは、たとえば、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、などであり、または化合物はN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(クロロフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミンである。

【0026】電荷移送物質は、電荷移送層に有効量存在し、有効量は通常は約5から約90重量%までであり、好適には約20から約75重量%までであり、また、特に好適には約30から約60重量%までであるが、この範囲外の量とすることもできる。

【0027】移送層用の絶縁性が高く透明な樹脂状組成物または不活性バインダ樹脂状物質の例は、米国特許第3,121,006号に開示されている物質を含む。適切な有機樹脂状物質の特定の例は、ポリカーボネート、アクリレートポリマー、ビニルポリマー、セルロースポリマー、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスチレンおよびエポキシ、ならびにそれらのブロック共重合体、ランダム共重合体、または交互共重合体である。好適な電気的不活性バインダ物質は、約20,000から約100,000までの分子量を有するポリカーボネート樹脂であり、分子量が約50,000から約100,000までのものが特に好適である。通常、樹脂状バインダは、約5から約90重量%の前述の式に相当する活性物質を含み、好適には約20%から約75%までのこの物質を含む。

【0028】類似のバインダ物質を写真生成層のために選択することが可能であり、これには、ポリエステル、ポリビニルブチラル、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリビニルフォルマール、ポリ(ビニルアセタール)および米国特許第3,121,006号に開示される物質が含まれる。

【0029】光導電性撮像部材は、導電基板と写真生成層との間に位置する電荷阻止層を任意に含むことができる。電荷阻止層は、酸化アルミニウムのような金属酸化物、またはシランおよびナイロンのような物質を含むことができる。適切な物質を追加して例示すると、ポリメタクリル酸イソブチル、スチレン/メタクリル酸n-ブチルのようなスチレンとアクリレートとの共重合体、スチレンとビニルトルエンとの共重合体、ポリカーボネート、アルキル置換ポリスチレン、スチレン-オレフィン共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリテルペン、シリコンエラストマー、それらの混合物、それらの共重合体、などである。電荷阻止層の主な目的は、帯電中および帯電後における基板からの電荷注入を阻止することである。電荷阻止層の厚さは、50オングストローム未満から約10ミクロンまで、好適には約2ミクロンを超えない範囲である。

【0030】さらに、光導電性撮像部材は、ホール阻止

層と写真生成層との間に位置する接着界面層も任意に含むことができる。接着界面層は、ポリエステル、ポリビニルブチラル、ポリビニルピロリドン、などの高分子物質を含むことができる。通常、接着界面層の厚さは、約0.6ミクロン未満である。

【0031】本発明による対称ダイマーは、約2から5当量までのペリレンモノイミドモノハイドライドと、1当量の対称アルキレン、対称シクロアルキレン、対称アラルキレン、またはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、1,4-ジアミノブタン、メタキシリレンジアミンなどの対称アリーレンジアミンとの反応、または縮合を、クロロナフタレン、トリクロロベンゼン、デカリン、テトラリン、アニリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなど溶媒中で、ペリレンの約1から50モルパーセントの量の酢酸亜鉛、ヨウ化亜鉛のような触媒の任意の存在下で実施することによって容易に調製することができる。溶媒中の反応物の濃度は、約50重量%のジアミンおよびアンハイドライドならびに50重量%の溶媒から、約5重量%のジアミンおよびアンハイドライドならびに95重量%の溶媒までの範囲とすることが可能であり、好適な範囲は、約5重量%のジアミンおよびアンハイドライドならびに95重量%の溶媒から、約20重量%のジアミンおよびアンハイドライドならびに80重量%の溶媒までである。反応物は、溶媒中で攪拌され、約100℃から約300℃までの温度、好適には150℃から205℃までの温度に加熱され、加熱時間は反応速度によって10分から約8時間までである。次に、混合物は、約50℃から約175℃までの温度に冷却され、たとえば、漏斗状微細多孔性焼結ガラスフィルタまたはガラスファイバフィルタによる濾過によって、固形物顔料が母液から分離される。次いで、顔料生成物は、ジメチルホルムアミド、メタノール、水およびアルコールのような熱溶媒および冷溶媒を使用する多数の洗浄工程にかけられる。任意に、顔料は、5%の水酸化ナトリウムまたは炭酸カリウムのような薄い熱または冷塩基水溶液を使用して洗浄することが可能であり、これはいかなる残留原料アンハイドライドおよび他の酸性汚染物質も溶解によって除去するために有効である。任意に、対称ダイマーペリレン顔料生成物は、2%塩酸水溶液のような希酸で洗浄することも可能であり、これは、たとえば、反応触媒として任意に使用されることがある酢酸亜鉛のような残留金属塩を除去するために有効である。最後に、顔料は、室温または200℃までの温度において、大気圧または真空中において乾燥される。付加合成顔料と呼ばれる生成物の収率は、約50%からほぼ100%までの範囲である。

【0032】さらに、特に、本発明による方法は、以下に述べる段階を含む。2,25モル当量の式4の構造を有し、R=n-プロピル、n-フェニル、などであるペ

リレンテトラカルボン酸モノイミドモノアンハイドライドとN-メチルピロリジノン溶媒との約50重量部の溶媒に対して約2部のモノアンハイドライドの割合の混合物を、室温において混合する。1モル当量の1, 3-ジアミノプロパン、または1, 4-ジアミノベンゼンのような対称ジアミン、および、任意に、この混合物に対して約0.5当量に相当する量の酢酸亜鉛のようなアミンとアンハイドライドの反応を促進することが公知の触媒を添加する。この混合物を攪拌しながら加熱し、溶媒の還流を開始させる（N-メチルピロリジノンは202℃で沸騰）。この処理中に、ジアミンは2モルのモノアンハイドライドと連続して反応し、ダイマー顔料分子を形成する。約2時間、溶媒還流温度において加熱および攪拌を継続し反応完了を確認後、反応混合物を約150℃まで冷却し、微細多孔性焼結ガラスフィルタまたはガラスファイバフィルタのようなフィルタを使用し混合物を濾過する。フィルタは、たとえば、ジメチルホルムアミド（DMF）のような沸騰溶媒によって約150℃まで予熱しておく。フィルタ中の顔料を、約150℃に加熱したDMFを用いて（これは残留原料アンハイドライドの溶解、したがって除去に有効である）、洗浄濾液が無色または薄いオレンジ色となりそれを保持するまで洗浄する。顔料を、室温において、DMFを用いて洗浄し、最後に、アセトン、メタノール、または類似の低沸点溶媒を用いて洗浄し、オープン中で60℃において乾燥する。

【0033】任意に、水を最終洗浄段階において使用し、顔料湿ケーキを凍結乾燥することができる。通常、この方法によって、流動性の高い顔料が得られ、流動性の高い顔料は他の方法を使用して乾燥された顔料より溶媒中に容易に再分散され、他の乾燥方法による顔料は固く固結した塊を形成することがよくあり、この塊は再分散が困難である。

【0034】また、たとえば、60℃から150℃の熱溶媒（たとえば、DMF）がすべての過剰原料モノアンハイドライドをダイマーから除去できない状況においては、任意に、生成物を希水酸化カリウム水溶液（たとえば、1%から5%）中に、約1時間から24時間までの期間、好適には約7時間から約20時間、室温、約25℃から約90℃までにおいて、分散させることが可能であり、この処理によって、モノイミドは水溶性の濃紫色のカルボン酸二カリウム塩に変化され、次に濾過し、固形物を水を用いて洗浄液が無色となるまで洗浄する。生成物中の残留原料アンハイドライドは、FT-IRおよびNMRのような公知の分光分析によって検出することができ、または生成物を希水酸化カリウム水溶液（約2%）中で攪拌するカラースポット試験（color spot test）によって検出することができる（モノアンハイドライドの存在は、モノイミドのカリウム塩の特徴である濃紫色の発色によって示される）。

【0035】また、反応速度を改良するために、酢酸亜鉛二水和物のような金属含有触媒が使用された場合は、生成物を2%塩酸水溶液のような希酸中で攪拌することが可能であり、この処理によって、残留金属が水溶性塩となり、次いで濾過および水による洗浄によって除去することができる。

【0036】本発明による対称写真生成化合物は、その実施形態において、可視波長範囲において感光性を向上させることができる。特に、およそ400ナノメートルから700ナノメートルまでの波長に感光性を有する撮像部材が、本発明の実施形態において提供され、本発明によって、この撮像部材は、通常、約600ナノメートルから約700ナノメートルまでの感光性が必要とされるカラーコピーおよびカラー撮像およびカラー印刷用途、たとえば、赤色LEDおよびダイオードレーザ印刷方法において特に有用となる。

【0037】また、本発明は、本明細書に開示される光導電性撮像部材を使用する画像生成方法も包括する。本方法は、本発明による光導電性撮像部材上に静電潜像を作成する段階、樹脂、カーボンブラックのような顔料、および電荷添加剤よりなる公知のトナーを使用し潜像を現像する段階、ならびに現像された静電画像を基板に転送する段階を含む。任意に、転送画像を、基板上に恒久的に固定することができる。画像の現像は、カスケード、タッチダウン、パウダークラウド、磁気ブラシ、などのような多数の方法によって実現される。現像画像の基板への転送は、コロトロン（corotron）またはバイアスロールを使用する方法を含む任意の方法によって実施される。定着段階は、フラッシュ定着、熱定着、圧力定着、蒸気定着、などの任意の適切な方法によって実施することができる。紙、透明金属、などのような静電写真コピー機およびプリンタに使用されるいかなる材料も基板として使用することができる。

【0038】本発明による方法の場合、実施形態において酢酸亜鉛のような触媒を、有効量、たとえば、反応物の重量パーセントを基準とする部または重量%の単位で、約1から約20まで、または約1から約3まで選択することは好適である。

【0039】以下の実施例における原料モノアンハイドライドモノイミドは、米国特許第4, 501, 906号に開示されている方法によって調製した。以下に開示されるダイマーの構造は、主に、トリフルオロ酢酸含有溶媒混合物中における<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C核磁気共鳴分析によって、確定された。トリフルオロ酢酸-塩化メチレン溶媒中の可視吸収スペクトルも、各生成物について測定された。ビスイミドダイマーの証拠となる最大吸光度は、約500および540ナノメートルであり、これはこの溶媒システムにおけるペリレンビスイミド発色団に特徴的である。慣用名は、置換基に基づいて、またペリレンビスイミド部分をイミドペリレンイミド基と呼ぶことに

基いて、使用された。混乱および不明瞭を回避または最小化するために、すべての化合物も式3の構造または式4に関連して開示する。

【0040】以下の合成実施例は、選択された通常の合成および精製方法の代表例である。

【合成実施例1】 1, 3-ビス(プロピルイミドペリレンイミド)プロパン(式3、R=n-プロピル、X=1, 3-プロピレン)の調製：プロピルイミドペリレンアンハイドライド(式4、R=n-プロピル、2.38グラム、0.0055モル)を100ミリリットルのN-メチルピロリドン(NMP)に懸濁した液を、0.185グラム(0.0025モル)の1, 3-ジアミノプロパンと混合した。得られた混合物を攪拌しながら加熱し約202℃で還流させた。2.5時間の還流後、得られた黒色懸濁液に50ミリリットルのジメチルホルムアミド(DMF)を添加し約150℃まで冷却した。得られた混合物を沸騰DMFを用いて予め予熱した、磁器漏斗に入れた9センチメートルホットマン(Whatman)GF/Fグレードガラスファイバフィルタを通して濾過した。得られた固形物を漏斗中で、濾液が無色になるまで洗浄した。1回50ミリリットルの沸騰DMFで4回の洗浄が必要であった。固形生成物を、50ミリリットルの冷DMFで洗浄し、次いで1回25ミリリットルのメタノールで2回洗浄し、60℃において空気乾燥し、2.3グラム(97%)のダイマーを漆黒色固形物として得た。

【0041】原料モノアンハイドライドの存在について、少量、約1から2重量%の顔料の2%水酸化カリウム水溶液を攪拌して実施したスポットテストは負であり、モノイミドジカルボキシル酸塩の特徴である濃赤紫色の徴候は全く認められなかった。

【0042】【合成実施例2】 ビス(プロピルイミドペリレンイミド)-メタキシリレン(式3、R=n-プロピル、X=1, 3キシリレン)の調製：プロピルイミドペリレンアンハイドライド(R=n-プロピル、2.38グラム、0.0055モル)とメタキシリレンジアミン(0.340グラム、0.0025モル)との混合物を、75ミリリットルのNMPに加え、攪拌しながら加熱して還流させた。赤みがかかったオレンジ色の懸濁液を還流状態で2時間20分攪拌後、40ミリリットルのDMFを添加して155℃まで冷却した。得られた固形物を濾別し、実施例1のように沸騰DMFを用いて洗浄し、最後の沸騰DMF濾液は薄いオレンジ色であった。50ミリリットルの冷DMFおよび2×25ミリリットルのメタノールを用いて洗浄後、60℃の空气中で乾燥し、2.1グラム(87%)のブルゴーニュ赤葡萄酒色の固形生成物を得た。原料モノアンハイドライドの存在に関するスポットテストは負であった。

【0043】【実施例3】 4, 4'-ビス(n-プロピルイミドペリレンイミド)ビフェニル(式3、R=n

-プロピル、X=4, 4'-ビフェニレン)の調製：

2.38グラム(0.0055モル)のn-プロピルイミドペリレンアンハイドライド(式4、R=n-プロピル)、4, 4'-ジアミノビフェニル(0.460グラム、0.0025モル)および酢酸亜鉛二水和物(0.270グラム、0.00125モル)を75ミリリットルのNMPに加え、攪拌しながら加熱して還流させた。2時間20分還流後、50ミリリットルのDMFを混合物に添加し、混合物を150℃まで冷却した。沸騰DMFで予め約150℃に予熱した直径9センチメートルのガラスファイバフィルタ(等級GF/F)を使用して、混合物を濾過し、固形分を1回50ミリリットルの沸騰DMFで4回洗浄し、次いで50ミリリットルの冷DMF洗浄し、また1回20ミリリットルのメタノールで2回洗浄した。

【0044】固形分の試料を水酸化カリウムの2%水溶液に加え攪拌すると、赤紫色を呈し、これは原料アンハイドライドが生成物中に残存することを示した。生成物に100ミリリットルのDMFを加え攪拌し、懸濁液を加熱し5分間還流後、再度濾過し、前述のように洗浄した。生成物を60℃において乾燥し、1.7グラムのオレンジ色の固形物を得た。これはダイマー収率67%に相当する。

【0045】【実施例4】 1, 4-ビス(ベンチルイミドペリレンイミド)ベンゼン(式3、R=n-ベンチル、X=1, 4-フェニレン)の調製：n-ベンチルイミドペリレンアンハイドライド(R=n-ベンチル、2.61グラム、0.0055モル)、1, 4-ジアミノベンゼン(0.270グラム、0.0025モル)、および酢酸亜鉛二水和物(0.27グラム、0.00125モル)の混合物を、75ミリリットルのNMPに加え攪拌しながら加熱した。得られた褐色懸濁液を3時間45分還流下に加熱後、50ミリリットルのDMFを添加し、150℃まで冷却した。得られた固形物を予熱した9センチメートルGF/Fフィルタによって濾過し、沸騰DMF(50ミリリットルで5回)で洗浄した結果、濾液は薄い、または微かなオレンジ色であった。次に、固形生成物を冷DMFで洗浄し、次いで実施例2で述べたようにメタノールで洗浄後、60℃において乾燥し、2.1グラム(85%)のダイマー生成物を赤色固形物として得た。

【0046】原料アンハイドライド反応物についてのスポットテストは、負であった。

【0047】【実施例5】 1, 3-ビス(フェネチルイミドペリレンイミド)プロパン(式3、R=2-フェネチル、X=1, 3-プロピレン)の調製：フェネチルイミドペリレンアンハイドライド(式4、R=2-フェネチル、2.72グラム、0.0055モル)および1, 3-ジアミノプロパン(0.185グラム、0.0025モル)を、100ミリリットルのNMPに加

え、室温で15分間攪拌した。次に、得られた混合物を加熱して還流させ(202℃)、この温度に2時間保持した。得られた黒色分散に、50ミリリットルのDMFを添加し150℃まで冷却後、予熱したガラスファイバフィルタを使用し濾過した。固形生成物をフィルタ上で1回当たり25ミリリットルの沸騰DMFで5回洗浄し、次に25ミリリットルの冷DMFで洗浄し、次いで1回当たり25ミリリットルのメタノールで2回洗浄した。生成物を、60℃で乾燥し、2.4グラム(93%)のダイマー生成物を漆黒色固形物として得た。

【0048】【実施例6】 1, 3-ビス(ペンチルイミドペリレンイミド)プロパン(式3、R=n-ペンチル、X=1, 3-プロピレン)の調製: 1リットルのエルレンマイヤーフラスコ中で、750ミリリットルのNMPにモノペンチルイミドペリレンアンハイドライド(R=n-ペンチル、12.7グラム、0.0275モル)を加えて十分に攪拌した懸濁液を、0.927グラム(1.05ミリリットル、0.0125モル)の1, 3-ジアミノプロパンで処理した。次に、得られた混合物を室温、約25℃において15分間攪拌後、加熱し還流させた。得られた混合物は、最初は約120℃において薄い暗褐色となったが、202℃において還流を始めると、色が消え黒色に変色した。混合物を還流下で3時間15分攪拌した後、放置して160℃に冷却した。混合物を、約300ミリリットルの沸騰DMFで予熱した磁器漏斗に入れた15センチメートルホットマンガラスファイバフィルタ(等級GF/F)によって濾過した。得られた固形生成物を漏斗上で、1回当たり150ミリリットルの沸騰DMFを用いて3回洗浄した。濾液は、最初は暗褐色であった。最後の沸騰DMF洗浄の濾液は無色であった。次に、得られた固形物を50ミリリットルのDMF、次いで、1回当たり25ミリリットルの水で3回洗浄した。次に、固形物を60℃で乾燥し、1.1グラムのダイマーを黒色固形物として得た(収率93%)。希水酸化カリウム水溶液を使用するスポットテストによって、原料アンハイドライドの存在は全く認められなかった。

【0049】【実施例7】 ビス(プロピルイミドペリレンイミド)(式3、R=n-プロピル、X=N-N結合)の調製: 2.39グラム(0.0055モル)のモノプロピルイミドペリレンアンハイドライド(R=n-プロピル)および無水ヒドラジン(0.0080グラム、78マイクロリットル、0.0025モル)を、100ミリリットルのNMPに加え、攪拌しながら加熱し還流させた。1.5時間還流(202℃)後、得られた混合物を150℃まで冷却し、50ミリリットルの沸騰DMFで予熱した直径7センチメートルホットマン等級934AHガラスファイバフィルタによって濾過した。得られた固形物を、漏斗上で、1回当たり20ミリリットルの沸騰DMFで3回洗浄した。最終濾液は、薄いオ

レンジ色であった。固形物を冷DMF、次いで水で洗浄後、60℃で乾燥した。

【0050】こうして得られた生成物の少量の試料(約20ミリグラム)を2ミリリットルの2%水酸化カリウム溶液に分散させると、約1時間後に赤紫色を呈し、生成物中に原料モノアンハイドライドが残存することを示した。全生成物を、100ミリリットルの2%水酸化カリウム溶液中で、90℃から100℃において1時間攪拌し、得られた紫色の懸濁液を冷却し、濾過した。固形物を、水で濾液が無色となるまで洗浄し、次に、20ミリリットルのメタノールで洗浄した。生成物を、60℃で乾燥し、1.2グラム(56%)の精製ダイマーを得た。

【0051】【実施例8】 9, 9-ビス(4-ペンチルイミドペリレンイミドフェニル)フルオレン(式3、R=n-ペンチル、X=9, 9-ビス(4-フェニル)フルオレン)の調製: ペンチルイミドペリレンアンハイドライド(5.07グラム、0.011モル)、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(1.74グラム、0.0050モル)および触媒の酢酸亜鉛二水和物(1.1グラム、0.0050モル)を200ミリリットルのNMPに加え、アルゴンガス雰囲気下で攪拌しながら加熱した。得られた混合物を還流下で(202℃)で3時間15分攪拌した後、150℃に冷却し、予熱した(沸騰DMF)11センチメートルホットマンGF/Fガラスフィルタを用いて濾過した。得られた固形物を漏斗中で1回当たり200ミリリットルの沸騰DMFで3回洗浄した。最初の濾液は暗褐色であったが、最後の洗浄濾液は無色であった。湿ケーキについての希水酸化カリウム水溶液によるスポットテストは、原料アンハイドライド反応物に関して負であった。触媒から形成された残留亜鉛塩を除去するために、生成物を300ミリリットルの2%塩酸水溶液中で、60℃において1時間激しく攪拌後、再び濾過した。固形生成物を、水で濾液のpHが6になるまで洗浄後、60℃において乾燥し、4.7グラム(76%収率)の所望のジアミンを輝オレンジ色の固形物として得た。

【0052】【実施例9】 1, 4-ビス(4-n-ブチルイミドペリレンイミドフェノキシ)ベンゼン(式3、R=n-ブチル、X=1, 4-ビス(4-フェノキシ)ベンゼン)の調製: n-ブチルイミドペリレンアンハイドライド(式4、R=n-ブチル、4.92グラム、0.011モル)、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(1.46グラム、0.005モル)、および酢酸亜鉛二水和物(0.22グラム、0.001モル)を、200ミリリットルのNMPに加え、攪拌しながら加熱し還流させた。混合物を還流温度(202℃)に2時間加熱後、150℃に冷却し、予熱したガラスファイバフィルタを用いて濾過した。固形物を、1回当たり100ミリリットルの沸騰DMFで4回洗浄

し、次いで100ミリリットルの冷DMFで洗浄後、1回当たり50ミリリットルのメタノールで2回洗浄した。生成物を空气中で乾燥し、5.0グラム(80%)のダイマーを赤褐色固形物として得た。

【0053】[比較実施例1] ビス(n-プロピルイミド)ペリレン(R=n-プロピル)の調製: 3, 4, 9, 10-ペリレン四カルボン酸二無水物(7.84グラム、0.02モル)およびn-プロピルアミン(8.2ミリリットル、5.91グラム、0.10モル)を300ミリリットルのNMPに加え、攪拌しながら加熱し202℃において還流させた。得られた黒色懸濁液を還流下で30分加熱後、150℃まで冷却した。得られた混合物を予熱したガラスファイバフィルタを用いて濾過し、固形物を沸騰DMF(3×50ミリリットル)で洗浄した結果、濾液は薄いオレンジ色となった。固形生成物を50ミリリットルの冷DMFで洗浄し、次いで2×50ミリリットルの水で洗浄後、60℃において乾燥し、8.2グラム(87%)のビスイミドを光沢のある黒色結晶として得た。

【0054】[比較実施例2] ビス(n-ペンチルイミド)ペリレン(R=n-ペンチル)の調製: 3, 4, 9, 10-ペリレン四カルボン酸二無水物(7.84グラム、0.02モル)およびアミルアミン(8.72グラム、11.6ミリリットル、0.10モル)の混合物を、攪拌しながら加熱し202℃で還流させた。30分還流後、混合物を120℃に冷却し濾過した。固形生成物を、1回当たり50ミリリットルの100℃のDMFで3回洗浄後、50ミリリットルの冷DMFで洗浄し、次いで1回当たり25ミリリットルのメタノールで2回

洗浄した。60℃で乾燥し、8.7グラム(82%)の前述のイミド生成物を光沢のある暗褐色結晶として得た。

【0055】[実施例10] プラスチック用分散着色剤としての対称ペリレンビスイミドダイマーの使用例

通常分散方法: 主として、本発明によるダイマーの分散着色剤としての用途を示すために、ポリ(酢酸ビニル)中に分散された顔料の試料を、以下の方法によって調製した。すなわち、0.2グラムの調製されたペリレンビスイミドダイマー顔料、8ミリリットルのポリ(酢酸ビニル)( $M_w=45,000$ , Polysciences, Inc.)の1.5重量%ジクロロメタン溶液、および70グラムの1/8インチ径ステンレス球を、30ミリリットルのガラスジャーに詰めた。ジャーを密閉し、混合物をロールミル上で3日ないし5日間、顔料粒子の大きさがサブミクロンとなり適切に分散されるまで粉碎した。#8巻線ロッドを使用し分散をマイラー(登録商標)ポリエステルのような透明プラスチックに塗布することによって、カラーフィルムを調製した。公称フィルム湿潤厚さは約20ミクロンであり、乾燥フィルムは約1ミクロンであった。PVA中に十分に分散された約60%の顔料を含むフィルムは、ほぼ1の光学濃度を有し、多様な色を表示する。

【0056】本発明によるダイマーのR基およびX基を変化させることによって利用できる広範囲の色を、表1に示す。表1は、12の代表的化合物について調製されたフィルムの色を示す。

【0057】

【表1】

幾つかのペリレンビスイミドダイマーの粗製顔料  
およびP.V.A分散フィルムの色

R	X	粗製顔料の色	P.V.A分散の色
n-ペンテル	4,4'-ビフェニル	赤-オレンジ	オレンジ
イソ-ブチル	1,4-フェニル	光沢のない赤	赤-オレンジ
n-プロピル	N-N結合	黒	紫
フェネチル	エチレン	黒	黒
メチル	1,3-プロピレン	黒	赤
n-ブチル	1,3-プロピレン	黒	オリーブ緑
ネオ-ペンテル	1,3-プロピレン	赤-褐色	明るい赤
n-ブチル	2,2-ジメチル- 1,3-プロピレン	黄-褐色	スミレ色
n-プロピル	1,4- テトラメチレン	暗褐色	ブルゴーニュ
フェネチル	1,4- テトラメチレン	オレンジ	オレンジ
n-プロピル	1,8- オクタメチレン	暗褐色	エビ茶色
n-ペンテル	1,10- デカメチレン	褐色	赤

【実施例11】 ペリレンビスイミドダイマーの静電写真評価：実施例1, 3, 5, 6, 7, および9によって得られたペリレンダイマー顔料を使用して、光感性撮像部材を作成した。これらの光感性撮像部材は、通常は、写真生成層およびその上に電荷移送層を含む2重層光受容体として公知である。写真生成層は、原料分散から以下の方法によって調製した。70グラムの1/8インチステンレス球を含む30ミリリットルのガラス瓶中で、0.2グラムのペリレンダイマー顔料を0.05グラムのポリビニルカルバゾール(PVK)ポリマーおよび8.1ミリリットルの塩化メチレンと混合した。この瓶をロールミル上に置き、分散を4日間粉碎した。1.5ミルギャップのフィルム塗布具を使用し、厚さ0.1ミクロンのシラン層で覆われ、その上に厚さ0.1ミクロンのE. I. DuPont 49, 000ポリエステル接着剤を有する75ミクロンの厚さのチタン被覆マイラー(商標)基板に、顔料分散を塗布して写真生成層を形成した。その後、形成された写真生成層を強制通風乾燥器中で135℃において20分乾燥した。各素子に対する写真生成層を、それぞれ、以下により調製されるアミン電荷移送層によって被覆した。移送層溶液は、8.3グラムのマクロロン(MAKROLON)(商標)、ポリカーボネート樹脂、4.4グラムのN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1,

1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン、および82.3グラムの塩化メチレンを混合して調製した。10ミルギャップのフィルム塗布具を使用して、この溶液を前述の写真生成層に塗布した。得られた部材を、強制通風乾燥器中で135℃において20分乾燥した。移送層の最終乾燥厚さは20ミクロンであった。

【0058】次に、コロナ放電装置を使用し、電位計に固着される容量結合プローブによって測定される表面電圧が初期値 $V_0$ に達するまで、各撮像部材の表面に静電荷を与えることによって、各撮像部材の静電写真電気特性を測定した。暗所に5秒間放置し、荷電された部材の表面電圧が暗現像電圧 $V_{ddp}$ に達した後、次に、部材をフィルタ付キセノンランプからの光に露光させた。光放電効果のために、表面電圧がバックグラウンド電圧 $V_{bg}$ まで低下したことが認められた。通常、暗減衰はボルト/秒の単位で $(V_0 - V_{ddp}) / 0.5$ として計算される。通常、暗減衰値が低いほど、部材が光によって露光される前にその電荷を保持する性能が優れている。同様に、 $V_{ddp}$ が低いほど、部材の帯電性能が劣る。光放電百分率は、 $100\% \times (V_{ddp} - V_{bg}) / V_{ddp}$ として求められる。露光段階中に撮像部材を光放電させるために使用される光エネルギーは、測光器によって測定した。撮像部材の光感度は、 $E_{1/2}$ の術語、すなわち暗現像電圧から50%光放電を実現するために必要とされる露光

エネルギーをエルグ/cm<sup>2</sup>の単位で示した量によって表すことができる。光感度が高いほど、E<sub>1/2</sub>値は小さい。高い光感度（低いE<sub>1/2</sub>値）、低い暗減衰、および高い帯電が、静電写真撮像部材の性能改良のために望ましい。

【0059】下記の表2に、使用露出光が500ナノメートルの波長である場合の静電写真電気性能を要約して示す。

【0060】

【表2】

撮像部材番号	ペリレン	実施例	暗減衰 V/s	E <sub>1/2</sub> ~ エルク/cm <sup>2</sup>
1	1,3-ビス (プロピルイミドペリレン イミド)プロパン	1	17.3	11.0
2	4,4'-ビス-(n- プロピルイミドペリレン イミド)ビフェニル	3	27.0	20.0
3	1,3-ビス(フェネチル イミドペリレンイミド) プロパン	5	27.0	13.0
4	1,3-ビス-(ペンチル イミドペリレンイミド) プロパン	6	34.0	4.4
5	ビス-(プロピルイミド ペリレンイミド)	7	9.5	25.6
6	1,4-ビス-(4,4'-n- フチルイミドペリレンイミド フェノキシ)ベンゼン	9	19.0	-7.3

本発明による写真生成顔料を有するすべての撮像部材は、許容できる飽和帯電電位を示し、また大部分は約20から50ボルト/秒までの低度または中度の暗減衰を示し、また光感度は優秀（約4.4エルグ/cm<sup>2</sup>のE<sub>1/2</sub>）から中程度（約26エルグ/cm<sup>2</sup>のE<sub>1/2</sub>）までの範囲であり、これらのペリレンダイマーは静電写真用途において非常に有用であることを示した。光感度の傾向は、ペリレン顔料の化学構造からは明らかでない。

【0061】【実施例12】 ペリレンビスイミドダイマー顔料とモノマーペリレン顔料との比較：ペリレンダイマーとして、実施例6から得られた1,3-ビス-

(ペンチルイミドペリレンイミド)プロパンを含む撮像部材の静電写真特性を、モノマーペリレン顔料として、比較実施例1および2から得られたビス(n-プロピルイミド)ペリレン、およびビス(n-ペンチルイミド)ペリレンを含む撮像部材の特性と比較した。実施例11に従って、撮像部材を各写真生成顔料ごとに製作り、撮像部材の静電写真電気特性を検査した。得られた結果を要約して表3に示す。

【0062】

【表3】

撮像部材番号	ペリレン	合成	暗減衰 V/s	E <sub>1/2</sub> ~ エルク/cm <sup>2</sup>
1	1,3-ビス- (ペンチルイミドペリレン イミド)プロパン	実施例6	34	4.4
2	ビス-(n-プロピルイミド) ペリレン	比較 実施例1	10	13
3	ビス-(n-ペンチルイミド) ペリレン	比較 実施例2	10	7

同じ量、たとえば、約50%の光放電を実現するために、ペリレンダイマーである1,3-ビス-(ペンチル

イミドペリレンイミド)プロパンは、約4エルグ/cm<sup>2</sup>の露光エネルギーを必要とするが、一方、モノマーペ

リレン顔料は、7から13エルグ/cm<sup>2</sup>までのエネルギーを必要とする。したがって、本発明によるダイマー

顔料は、モノマー顔料に比較して、2倍から3倍の高い光感度を有する。

---

フロントページの続き

(72)発明者   アー   ミー   ホー  
          カナダ   オンタリオ州   ミシソーガ   マル  
          カスター   ロード   3407

(72)発明者   ゴードン   ケイ   ハマー  
          カナダ   オンタリオ州   ミシソーガ   サウ  
          ス   ミルウェイ   1-2280